

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月   2 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 2 5 9 8 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 0 2 5 9 8 3 ]

出   願   人            松 下 電 器 産 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

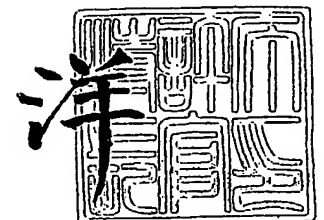
PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   8 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2205050103  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 10/40  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 藤野 明子  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 大畠 積  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100072431  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石井 和郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100117972  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 河崎 真一  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 066936  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0114078

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

(a) 複合リチウム酸化物からなる正極、  
(b) リチウムを電気化学的に吸蔵および放出しうる材料からなる負極、  
(c) セパレータ、  
(d) 非水電解液、および  
(e) 前記正極および前記負極の少なくとも一方の表面に形成され、無機酸化物フィラーを主体とし、これと結着剤からなる多孔膜を具備するリチウムイオン二次電池であって、その結着剤は、多孔膜表面側の含有率が多いリチウムイオン二次電池。

**【請求項 2】**

前記多孔膜は、1 層の膜からなり、結着剤は多孔膜表面側に向かうに従って含有率が多くなる請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 3】**

前記多孔膜は、複数層の膜からなり、上層の多孔膜の方が、下層の多孔膜より結着剤を多く含んでいる請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 4】**

多孔膜の無機酸化物フィラーがアルミナを主成分とし、多孔膜表面側に占めるそのフィラーの含有率が 70 重量%以上 98 重量%以下である請求項 1～3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 5】**

前記結着剤は、結晶融点もしくは分解開始温度が 250℃以上である請求項 1～4 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 6】**

前記結着剤は、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子を包含する請求項 1～5 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 7】**

正極および負極が、セパレータを介して捲回されている請求項 1～6 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 8】**

請求項 2 記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜の製造方法であって、無機酸化物フィラーと結着剤と溶剤とを含む多孔膜前駆体を、正極および負極の少なくとも一方の表面に塗布する工程、および塗布された多孔膜前駆体を 100℃以上 180℃以下の温度で乾燥する工程を有するリチウムイオン二次電池用多孔膜の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】リチウムイオン二次電池

## 【技術分野】

・【0001】

本発明は、短絡しても熱暴走することなく、安全性に優れたリチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池では、正極と負極との間に、両電極間を電氣的に絶縁し、さらに電解液を保持する役目を持つセパレータが介在している。そのセパレータには、主にポリエチレンからなる微多孔フィルムが用いられている。

【0003】

しかしながら、このようなセパレータは、概して100℃程度の比較的低温で熱収縮を起こす。そのため、微小な短絡部が急速に拡大して熱暴走にいたる可能性がある。すなわち、異物の混入や、釘刺し試験により短絡が生じると、瞬時に発生する熱により、セパレータが熱収縮する。これにより、セパレータの欠損部が大きくなって短絡が拡大し、熱暴走に至るのである。

【0004】

そこで、リチウムイオン二次電池の安全性を向上させるために、電極上に無機微粒子と樹脂結着剤からなる多孔膜を形成することが提案されている。製造工程中で、電極の合剤が部分的に脱落した場合において、電池が内部短絡するのを抑制し、歩留まりを向上することを目的としている（特許文献1）。

【特許文献1】特開平7-220759号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

前記の多孔膜は、結着剤が過多の場合は膜強度は強くなるが、その反面、無機微粒子の隙間で構成される細孔構造の制御が困難となる。その結果、キャリアーイオンが移動できるだけの隙間の確保が難しくなり、放電特性が著しく劣化するという問題がある。

【0006】

また、結着剤が過少の場合、放電特性は良くなるが、その反面、多孔膜の強度が弱くなり、割れ易くなる。その結果、この割れた部分の電極表面から合剤が脱落し、その合剤による内部短絡が発生し、歩留まりが低下する。特に、捲回形リチウムイオン二次電池の場合、正極と、負極と、その両電極の間に介在するセパレータとを渦巻状に捲く、捲き始めの部分においては、曲率半径が小さいため、電極の曲げ応力が大きくなる。この巻き始めの部分の多孔膜が割れ、合剤脱落による内部短絡が発生し易くなるという問題がある。

【0007】

そこで本発明は、このような従来の課題を解決するもので、放電特性を維持しつつ、製造工程で発生する合剤脱落による内部短絡を抑止できる多孔膜を備えるリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題を解決するために、本発明は、

(a) 複合リチウム酸化物からなる正極、

(b) リチウムを電気化学的に吸蔵および放出しうる材料からなる負極、

(c) セパレータ、

(d) 非水電解液、および

(e) 正極および負極の少なくとも一方の表面に形成され、無機酸化物フィラーを主体とし、これと結着剤からなる多孔膜を具備するリチウムイオン二次電池であって、その結着剤は、多孔膜表面側の含有率が多いリチウムイオン二次電池に関する。

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明による多孔膜は、電極表面に接する側の結着剤が少なく、キャリアーイオンが移動できる隙間を確保することができ、一方、セパレータに接する側の結着剤は多いため、多孔膜を柔軟にすることができる。このように、多孔膜は、その厚み方向の結着剤の量を制御することにより、放電特性を維持しつつ、製造工程で発生する合剤部の脱落による内部短絡を抑止できる。したがって、高品質で高安全性のリチウムイオン二次電池を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

本発明のリチウムイオン二次電池における多孔膜は、正極および負極の少なくとも一方の表面に形成され、無機酸化物フィラーを主体とし、これと結着剤からなる多孔膜を具備するリチウムイオン二次電池であって、その結着剤は、多孔膜表面側の含有率が多くなっている。

## 【0011】

ここで、多孔膜は、1層で構成しても良いし、2層以上の複数層で構成しても良い。

## 【0012】

1層の多孔膜を作製する方法としては、無機酸化物フィラーと、結着剤と、その溶剤を含む多孔膜前駆体を電極上に塗布し、乾燥する。乾燥により溶剤を揮発させるスピードを早くすることで、溶剤の揮発とともに結着剤を多孔膜表面側に移動させることが可能である。こうすることにより、電極表面から多孔膜表面側に行くに従って、結着剤の含有率が多くなり、多孔膜の厚み方向において、結着剤に濃度勾配を設けることができる。この乾燥温度は、100℃以上180℃以下が好ましい。100℃より低い温度で乾燥した場合、溶剤を揮発させるスピードが遅くなり、多孔膜の厚み方向において、結着剤の濃度分布が均一になる。180℃より高温で乾燥した場合、多孔膜表面側の結着剤が過多になるため、電解液の吸液性を阻害し、放電特性が低下する。

## 【0013】

次に、複数層の多孔膜を作製する方法としては、結着剤の含有率が異なる複数の多孔膜前駆体を予め準備し、1層目の多孔膜として、結着剤の含有率が低い多孔膜前駆体を電極上に塗布し、乾燥する。その1層目の多孔膜の上に、1層目の多孔膜前駆体より結着剤の含有率が高い多孔膜前駆体を順次、塗布し、乾燥する。このようにして、電極上に結着剤の含有率が異なる多孔膜前駆体を、結着剤の含有率が低いものから高いものの順に塗布し、乾燥し、形成することが好ましい。このように、複数層の多孔膜を形成する方法は、前述した1層の多孔膜を形成する方法に比べ、結着剤の含有率を任意に変えられるという利点がある。また、複数層の多孔膜を形成する場合、結着剤は溶剤に溶解しているものに限定されない。例えば、結着剤が分散媒に分散した、ディスパーションの状態であってもよい。

## 【0014】

本発明の好ましい実施の形態において、多孔膜の無機酸化物フィラーは、アルミナを主成分とし、多孔膜表面側のフィラーの含有率が70重量%以上98重量%以下である。

## 【0015】

ここで、多孔膜表面側の「表面」とは、多孔膜の表面から、多孔膜の厚みの20%までの部分を意味している。

## 【0016】

多孔膜表面側の結着剤は、捲回時の多孔膜の割れを抑制するために2重量%以上含有しており、電解液の吸液性を妨げないためには30重量%以下が好ましい。このことから、多孔膜表面側の無機酸化物フィラーの含有率は70重量%以上98重量%以下が好ましい。

。

## 【0017】

また、アルミナ以外の無機酸化物フィラーとして、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化ケイ

素 ( $\text{SiO}_2$ ) などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、異種のフィラーからなる複数の多孔膜を積層しても良い。特にメディアン径の異なる2種以上のフィラーを混合して用いることにより、緻密な多孔膜を得ることが可能となる。

#### 【0018】

本発明の好ましい実施の形態の多孔膜の結着剤は、結晶融点もしくは分解開始温度が250℃以上のものである。

#### 【0019】

本発明のさらに好ましい実施の形態の多孔膜の結着剤は、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子を包含している。

#### 【0020】

ここで、結晶融点とは、結晶性高分子の融点のことを意味する。

内部短絡が発生した場合において、短絡部の発熱温度は100℃程度になる。結着剤は、その結晶融点が低い場合や、分解開始温度が低い場合は、軟化したり焼失したりする。このことにより、多孔膜が変形し、さらに短絡個所が拡大する。このような不具合を回避しなければならないためである。

#### 【0021】

本発明のさらに好ましい実施の形態のリチウムイオン二次電池は、正極および負極が、セパレータを介して積層され、それらが渦巻状に捲かれている。

#### 【0022】

多孔膜の厚みは、特に限定されないが、多孔膜による安全性向上の機能を十分に発揮させるとともに、電池の設計容量を維持する観点から、0.5～20  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。2層以上の多孔膜を形成した場合においても、総厚みが0.5～20  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。この場合、現在、一般的に用いられているセパレータの厚さと多孔膜の厚さとの総和は、10～30  $\mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0023】

正極は、少なくとも正極活物質と結着剤と導電剤を含む。正極活物質としては、複合酸化物を挙げることができる。複合酸化物としては、コバルト酸リチウム、コバルト酸リチウムの変性体、ニッケル酸リチウム、ニッケル酸リチウムの変性体、マンガン酸リチウム、マンガン酸リチウムの変性体などが好ましい。各変性体には、アルミニウム、マグネシウムなどの元素を含むものがある。また、コバルト、ニッケルおよびマンガンの少なくとも2種を含むものもある。

#### 【0024】

正極に用いる結着剤は、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン、変性アクリロニトリルゴム粒子、ポリフッ化ビニリデンなどを用いることができる。ポリテトラフルオロエチレンや変性アクリロニトリルゴム粒子は、正極合剤層の原料ペーストの増粘剤となるカルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、変性アクリロニトリルゴムなどと組み合わせて用いることが好ましい。ポリフッ化ビニリデンは、単一で結着剤と増粘剤の双方の機能を有する。

#### 【0025】

導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、各種黒鉛などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良い。

#### 【0026】

負極は、少なくとも負極活物質と結着剤を含む。負極活物質としては、各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、シリサイドなどのシリコン含有複合材料、各種合金材料を用いることができる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデンおよびその変性体を始め各種バインダーを用いることができる。

#### 【0027】

非水電解液には、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) などの各種リチウム塩を溶質として用いることができる。非水溶媒としては

、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどを用いることが好ましいが、これらに限定されない。非水溶媒は、1種を単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせる用いることが好ましい。また、添加剤としては、ビニレンカーボネート、シクロヘキシルベンゼン、ジフェニルエーテルなどを用いることもできる。

#### 【0028】

セパレータは、リチウムイオン二次電池の使用環境に耐え得る材料からなるものであれば、特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂からなる微多孔フィルムを用いることが一般的である。微多孔フィルムは、1種のポリオレフィン系樹脂からなる単層膜であってもよく、2種以上のポリオレフィン系樹脂からなる多層膜であってもよい。

#### 【実施例】

#### 【0029】

以下、本発明の実施例を説明する。

#### (a) 正極の作製

コバルト酸リチウム 3 kg と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（呉羽化学（株）製 #1320（固形分 12 重量%の N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMP と略す）溶液）（以下、PVDF と略す））を 1 kg と、アセチレンブラック 90 g と、適量の NMP とを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製する。このペーストを 15  $\mu$ m 厚のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後圧延して、正極合剤層を形成する。この際、アルミニウム箔および合剤層からなる極板の厚みを 160  $\mu$ m とする。その後、その極板は、円筒形電池  $\phi$  18 mm、高さ 65 mm サイズの電池ケースに挿入可能な幅に裁断し、正極フープを得る。

#### 【0030】

#### (b) 負極の作製

人造黒鉛 3 kg と、結着剤としてスチレン-ブタジエン共重合体（日本ゼオン（株）製 BM-400B、固形分 40 重量%の水性分散液）75 g と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース 30 g と、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製する。このペーストを 10  $\mu$ m 厚の銅箔に塗布し、乾燥後圧延して、負極合剤層を形成する。この際、銅箔および合剤層からなる極板の厚みを 180  $\mu$ m とする。その後、その極板は、前記電池ケースに挿入可能な幅に裁断し、負極フープを得る。

#### 【0031】

#### (c) 電解液の調製

エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネートと、メチルエチルカーボネートとを体積比 2:3:3 で混合した混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を 1 mol/L の濃度で溶解し、さらに添加剤として、ビニレンカーボネートを 3 重量%加え、電解液を調製する。

#### 【0032】

#### (d) 電池の組立

正極フープと、負極フープとを、厚み 20  $\mu$ m のポリエチレン製微多孔フィルムからなるセパレータを介して捲回し、電池ケース内に挿入する。次いで、前記の電解液を 5.5 g 秤量して、電池ケース内に注液し、ケースの開口部を封口する。こうして、円筒形リチウムイオン二次電池を作製する。

#### 【0033】

#### (e) 多孔膜の作製

以下に、負極上に多孔膜を作製する場合について詳細に説明する。

#### 【0034】

#### 《実施例 1~7》

負極上に 1 層の多孔膜を作製した。無機酸化物フィラーとしてメディアン径 0.3  $\mu$ m のアルミナ 960 g と、結着剤として変性アクリロニトリルゴム（日本ゼオン（株）製 B

M-720H、固形分8重量%、NMP92重量%) (以下、BM-720Hと略す) 500gと、適量のNMPとを双腕式練合機に入れ、攪拌し、多孔膜用ペーストを作製した。このペーストを負極の両面に塗布し、以下で説明する表1に示した乾燥条件で乾燥して厚みが6  $\mu\text{m}$ の多孔膜を作製した。

【0035】

《実施例8》

負極上に2層の多孔膜を作製した。実施例1と同じアルミナ990gと、結着剤としてBM-720Hを125gと、適量のNMPとを双腕式練合機に入れ、攪拌し、多孔膜用ペーストを作製した。このペーストを負極の両面に塗布し、90℃で10秒間乾燥して厚みが4  $\mu\text{m}$ の1層目の多孔膜を作製した。

【0036】

次に、実施例1と同じアルミナ980gと、結着剤としてBM-720Hを250gと、適量のNMPとを双腕式練合機に入れ、攪拌し、多孔膜用ペーストを作製した。このペーストを1層目の多孔膜の上に塗布し、90℃で10秒間乾燥して厚みが2  $\mu\text{m}$ の2層目の多孔膜を形成した。

【0037】

《実施例9》

実施例8と同様に1層目の多孔膜を形成した後、実施例1と同じアルミナ900gと、結着剤BM-720Hを1250gと、適量のNMPからなる多孔膜用ペーストを作製し、1層目の多孔膜の上に塗布し、90℃で10秒間乾燥して厚みが2  $\mu\text{m}$ の2層目の多孔膜を形成した。

【0038】

《実施例10》

実施例8と同様に1層目の多孔膜を形成した後、実施例1と同じアルミナ700gと、結着剤BM-720Hを3750gと、適量のNMPからなる多孔膜用ペーストを作製し、1層目の多孔膜の上に塗布し、90℃で10秒間乾燥して厚みが2  $\mu\text{m}$ の2層目の多孔膜を形成した。

【0039】

《実施例11》

実施例8と同様の1層目の多孔膜を形成した後、実施例1と同じアルミナ600gと、結着剤BM-720Hを5000gと、適量のNMPからなる多孔膜用ペーストを作製し、1層目の多孔膜の上に塗布し、90℃で10秒間乾燥して厚みが2  $\mu\text{m}$ の2層目の多孔膜を形成した。

【0040】

《実施例12》

無機酸化物フィラーとして、アルミナの代わりチタニアを用いた。これ以外は、実施例9と同様とした。

【0041】

《実施例13》

結着剤として、BM-720Hの代わりにPVDFを用いた。これ以外は、実施例9と同様とした。

【0042】

《比較例1》

実施例8の1層目と同様の多孔膜を2層形成した。

【0043】

《比較例2》

フィラーとして、アルミナ代わりにポリエチレン(PE)製ビーズを用いた。これ以外は、実施例9と同様とした。

【0044】

《比較例3》



実施例 1 の多孔膜を形成していない負極を用いた。

【0045】

上述した実施例と比較例の負極について、多孔膜および負極の強度の評価方法として、 $\phi 5\text{ mm}$ の丸棒を軸として捲回し、多孔膜および負極の割れを観察した。その評価結果の判断として、多孔膜および負極に、欠け、クラックおよび脱落が観察されなかった場合は「OK」、観察された場合は「NG」とした。その結果を表 1 に示した。また同時に実施例と比較例の構成条件も併せて表 1 中に示した。

【0046】

多孔膜および負極の強度が「OK」であった電極について、電池を作製した。

作製した電池について、放電特性の確認と釘刺し試験を行った。その結果を表 1 中に示した。ここで、釘刺し試験は、電池の内部短絡試験として行った。

【0047】

まず、放電特性について説明する。

[放電特性]

作製した電池について、以下に示したパターンで予備充放電を行い、 $45^{\circ}\text{C}$ 環境下で 7 日間保存した。

【0048】

- 1) 定電流充電:  $400\text{ mA}$  (終止電圧  $4.0\text{ V}$ )
  - 2) 電流放電:  $400\text{ mA}$  (終止電圧  $3.0\text{ V}$ )
  - 3) 電流充電:  $400\text{ mA}$  (終止電圧  $4.0\text{ V}$ )
  - 4) 電流放電:  $400\text{ mA}$  (終止電圧  $3.0\text{ V}$ )
  - 5) 電流充電:  $400\text{ mA}$  (終止電圧  $4.0\text{ V}$ )
- その後、 $20^{\circ}\text{C}$ 環境下で、以下のパターンの充放電を行った。

(1) 予備放電

定電流放電:  $400\text{ mA}$  (終止電圧  $3.0\text{ V}$ )

(2) 第 1 パターン

定電流充電:  $1400\text{ mA}$  (終止電圧  $4.2\text{ V}$ )

定電圧充電:  $4.2\text{ V}$  (終止電流  $100\text{ mA}$ )

定電流放電:  $400\text{ mA}$  (終止電圧  $3.0\text{ V}$ )

(3) 第 2 パターン

定電流充電:  $1400\text{ mA}$  (終止電圧  $4.2\text{ V}$ )

定電圧充電:  $4.2\text{ V}$  (終止電流  $100\text{ mA}$ )

定電流放電:  $4000\text{ mA}$  (終止電圧  $3.0\text{ V}$ )

この時の放電容量の結果を表 1 中に示した。

【0049】

[釘刺し試験]

放電特性を評価後の電池について、以下の充電を行った。

定電流充電:  $1400\text{ mA}$  (終止電圧  $4.25\text{ V}$ )

定電圧充電:  $4.25\text{ V}$  (終止電流  $100\text{ mA}$ )

充電後の電池に対して、その側面から、 $\phi 2.7\text{ mm}$ の鉄製丸釘を、 $20^{\circ}\text{C}$ 環境下で、 $5\text{ mm/秒}$ の速度で貫通させ、そのときの発熱状態を観測した。電池の貫通箇所における 1 秒後および 90 秒後の到達温度の結果を表 1 中に示した。

【0050】

【表 1】

電池No	多孔膜					乾燥温度	乾燥時間	多孔膜強度	放電特性		釘刺し安全性			
	層構造	フィラー			結着剤				放電容量(mAh)		到達温度(℃)			
		種類	1層目の含有率	2層目の含有率					種類	400mA	4000mA	1秒後	90秒後	
実施例 1	1層	アルミナ	96%		BM-720H	100℃	10秒	OK	2010	1869	63	88		
実施例 2						120℃		OK	2012	1891	64	87		
実施例 3						140℃		OK	2013	1882	64	86		
実施例 4						160℃		OK	2013	1852	63	89		
実施例 5						180℃		OK	2012	1831	62	88		
実施例 6						200℃		OK	2009	1811	77	104		
実施例 7	2層	チタニア	99%		BM-720H	90℃		OK	2010	1790	75	102		
実施例 8								99%	98%	OK	2011	1890	65	89
実施例 9								99%	90%	OK	2010	1829	64	87
実施例 10								99%	70%	OK	2012	1790	63	88
実施例 11								99%	60%	OK	2009	1740	69	88
実施例 12								99%	90%	OK	2013	1832	71	90
実施例 13								99%	90%	OK	2009	1859	72	146
比較例 1								99%	99%	NG	未評価	未評価	未評価	未評価
比較例 2	なし	なし	なし		なし	なし	なし	OK	2012	1851	146	未評価		
比較例 3								PEビーズ	99%	90%	未評価	2012	1710	146

## 【0051】

以下、評価結果について説明する。

実施例 1～7 のように、乾燥温度 90～200℃で、アルミナ含有率が 96 重量% の多孔膜を負極上に 1 層のみ形成した場合、比較例 1 および 3 に比べ、多孔膜の強度、放電特性、釘刺し試験ともによい結果が得られた。乾燥温度が 200℃ の場合の実施例 6 は、実施例 1～5 に比べ、定電流 4000 mA の放電特性において、放電容量が低く、釘刺し試験において、90 秒後の到達温度が高かった。乾燥温度が 90℃ の場合の実施例 7 は、実施例 1～5 に比べ、釘刺し試験において、90 秒後の到達温度が高かった。

## 【0052】

そこで、実施例 1～7 について、多孔膜の厚み方向に対するアルミナの含有率を分析した。その結果、乾燥温度が高い方が多孔膜表面側のアルミナ含有率が少なくなり、結着剤が多くなることがわかった。特に、乾燥温度が 200℃ の場合の実施例 6 は、多孔膜表面側のアルミナ含有率は 60 重量% であった。乾燥温度が 200℃ になると、多孔膜表面側にアルミナ含有率が少ない、すなわち結着剤が多くなることにより、電解液の吸液性が阻害され、放電特性が悪くなったと考えられる。また、乾燥温度が 90℃ の場合の実施例 7 は、多孔膜表面側のアルミナ含有率は 95.5 重量% と、多孔膜バルクの 96 重量% との差が小さかった。このことから、多孔膜表面側と多孔膜バルク側のフィラーの含有率の差は、1 重量% 以上あるのが好ましい。したがって、放電特性と釘刺し試験の視点から、電極上に多孔膜を 1 層形成する場合の乾燥温度は、100～180℃ の範囲が好ましい。

## 【0053】

実施例 8～11 のように、2 層目の多孔膜のアルミナの含有率を 60～98 重量% で形成した場合、比較例 1 および 3 に比べ、多孔膜の強度、放電特性、釘刺し試験ともによい結果が得られた。実施例 11 は、実施例 8～10 に比べ、定電流 4000 mA の放電特性において、放電容量が低かった。これは 2 層目の多孔膜の結着剤が多いため、フィラー間の隙間が十分に確保できなくなり、電極への電解液の供給が不十分になったためと考えられる。また、比較例 1 のように、アルミナ含有率が 99 重量% の多孔膜を負極上に 2 層形成した場合、捲回による多孔膜の強度試験において、負極合剤の脱落が観察されたため、電池を作製するに至らなかった。したがって、多孔膜の強度と放電特性の両視点から、多孔膜表面側に占める無機酸化物フィラーの含有率は、70～98 重量% の範囲が好ましい。

## 【0054】

比較例 2 のように、PE 製ビーズを用いた場合、釘刺し試験において、多孔膜がない場

合と同等の結果であった。これはセパレータである微多孔フィルムが有する耐熱性と同程度のフィラーを用いた場合、本発明が意図する効果は果たせない。したがって、フィラーには無機酸化物を選択することが必須である。

【0055】

実施例12のように、アルミナの代わりにチタニアを用いた場合、アルミナと同様の効果を確認できた。このことから、アルミナ以外の無機酸化物フィラーも使用可能である。

【0056】

実施例13のように、結着剤がP V D Fからなる多孔膜を用いた場合、釘刺し試験において、1秒後の到達温度は、他の実施例とはほぼ同等であるが、90秒後の到達温度は高くなっている。この電池を分解した結果、多孔膜の存在は確認できたが、実施例1～12の電池に比べ、短絡箇所が大きかった。このことから、多孔膜の結着剤として、結着剤自体の焼失や熔融が起こりに難いもの、結晶融点もしくは分解開始温度が250℃以上が好ましい。例えば、非結晶性で分解開始温度が320℃である、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子を包含することが好ましい。

【0057】

比較例3のように多孔膜がない場合は、実施例1～13と比較例1のように多孔膜を電極上に形成した場合に比べ、1秒後の到達温度が高くなっている。試験後にこれら電池を分解した結果、比較例3の電池は、セパレータが広範囲に渡って熔融していた。これに対し、実施例1～13と比較例1の電池は、多孔膜が作製時のまま電極上に存在しており、セパレータの熱収縮も抑制されていた。このことから、熔融温度の高い結着剤からなる多孔膜を用いることにより、釘刺し時の短絡による発熱においても、多孔膜は破壊されず、短絡による発熱箇所の拡大を抑止でき、熱暴走を防いだと考えられる。

【0058】

ここで、内部短絡の代用評価である釘刺し試験の特徴とデータの解釈について詳述する。まず、釘刺しによる発熱の原因については、過去の実験結果から、以下のように説明できる。釘刺しにより、正極と負極とが部分的に接触（短絡）すると、そこに短絡電流が流れてジュール熱が発生する。そして、ジュール熱によって耐熱性の低いセパレータ材料が熔融し、短絡部が大きくなる。その結果、ジュール熱の発生が続き、セパレータは熱収縮により、その欠損部が拡大する。そうして、正極が熱的に不安定となる温度領域（160℃以上）に昇温される。こうして熱暴走が引き起こされる。

【0059】

なお、実施例では、負極上に多孔膜を形成した場合について説明したが、正極上に形成しても、両極上に形成しても、同様の効果が得られる。

【0060】

また、実施例では、負極上に多孔膜を2層形成した場合について説明したが、3層以上でもよく、実施例と同様の効果が得られる。

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明は、電極上に耐熱性に優れた多孔膜を形成することにより、高品質で高安全性のリチウムイオン二次電池を提供することができる。このリチウムイオン二次電池は、ノートパソコン、携帯電話、デジタルスチルカメラなどの電子機器の駆動電源として有用である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 電極上に形成した多孔膜は、放電特性を維持しつつ、製造工程で発生する合剤部の脱落による内部短絡を抑止することができるリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 複合リチウム酸化物からなる正極と、リチウムを電気化学的に吸蔵および放出しうる材料からなる負極と、セパレータと、非水電解液と、両極の少なくとも一方の表面に形成され、無機酸化物フィラーを主体とし、これと結着剤からなる多孔膜を具備するリチウムイオン二次電池であって、その結着剤は、多孔膜表面側の含有率が多くなっている。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-025983
受付番号	50400169872
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 2月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 2月 2日

特願 2 0 0 4 - 0 2 5 9 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社